

DISPERSIONS OF NANOPARTICULATE FRAGRANCE-CONTAINING COMPOSITE MATERIALS

Publication number: DE10063428

Publication date: 2002-07-11

Inventor: ROTH MARCEL (DE); KROPF CHRISTIAN (DE); SCHROEDER CHRISTINE (DE)

Applicant: HENKEL KGAA (DE)

Classification:

- **international:** **A61K8/11; A61L9/01; A61L9/014; A61Q19/00; C11D3/50; A61K8/11; A61L9/01; A61Q19/00; C11D3/50; (IPC1-7): A61K7/46; B01F3/00; B01F17/00**

- **European:** A61K8/11F; A61L9/01; A61L9/014; A61Q19/00; C11D3/50B

Application number: DE20001063428 20001220

Priority number(s): DE20001063428 20001220

Also published as:



WO0250230 (A1)

EP1349911 (A0)

Report a data error here

Abstract not available for DE10063428

Abstract of corresponding document: **WO0250230**

The invention relates to aqueous dispersions of nanoparticulate composite materials, comprising at least one fragrance and an organic support and the particles comprise a mean particle diameter in the range of 1 to 500 nm. The fragrances contained in the composite materials are slowly released. The composite materials are thus preferably suitable for long-term perfuming of substrates, in particular textiles and keratin fibres.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 63 428 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
A 61 K 7/46
B 01 F 17/00
B 01 F 3/00

②1 Aktenzeichen: 100 63 428.1
②2 Anmeldetag: 20. 12. 2000
④3 Offenlegungstag: 11. 7. 2002

DE 100 63 428 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Roth, Marcel, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Kropf,
Christian, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Schröder,
Christine, 40593 Düsseldorf, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
EP 00 11 499 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Dispersionen nanopartikulärer riechstoffhaltiger Kompositmaterialien

⑤7 Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen nanopartikulärer Kompositmaterialien, wobei die Kompositmaterialien mindestens einen Riechstoff und einen organischen Trägerstoff umfassen und die Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm aufweisen. Aus den Kompositmaterialien werden die in ihnen enthaltenen Riechstoffe verlangsamt freigesetzt. Die Kompositmaterialien eignen sich daher vorzugsweise zur lange anhaltenden Beduftung von Substraten, insbesondere von Textilien und Keratinfasern.

DE 100 63 428 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen nanopartikulärer Kompositmaterialien, wobei die Kompositmaterialien mindestens einen Riechstoff und einen organischen Trägerstoff umfassen und die Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm aufweisen. Aus den Kompositmaterialien werden die in ihnen enthaltenen Riechstoffe verlangsamt freigesetzt. Die Kompositmaterialien eignen sich zur Beduftung von Substraten, insbesondere von Textilien und Keratinfasern.

[0002] Riechstoffe, auch als Duftstoffe bezeichnet, werden seit langem beispielsweise in Wasch-, Spül-, Reinigungs- oder Avivagemitteln wie auch in kosmetischen Zubereitungen verwendet. Sie dienen heutzutage weniger – wie in früheren Zeiten – dem Ziel, unangenehme Eigengerüche der in den genannten Mitteln bzw. Zubereitungen enthaltenen Komponenten zu überdecken, sondern werden in erster Linie deswegen verwendet, um sowohl den Produkten selbst als auch den mit den Mitteln behandelten Gegenständen oder Flächen oder dem mit den Zubereitungen behandelten Körper oder Teil des Körpers einen angenehmen und über die Behandlung hinaus möglichst lang anhaltenden Duft zu verleihen. Darüber hinaus wird über den Duft des Produktes oder über den durch das Produkt auf das behandelte Objekt übertragenen Duft beim Verbraucher auch eine Produkt-Identifikation erreicht; die werbemäßige Auslobung der Duftnote macht von dieser Produkt-Identifikation Gebrauch und wird absatzfördernd eingesetzt. Besonders bei Avivagemitteln wird der Duftnote ein besonderer Platz in der Werbung und damit auch in der Verbrauchervorstellung eingeräumt. Es besteht infolge dessen sowohl bei den Herstellern von Wasch-, Spül-, Reinigungs- oder Avivagemitteln als auch bei den Herstellern kosmetischer Zubereitungen ein Bedarf nach einem Weg, einerseits Riechstoffe auf mit solchen Mitteln behandelten Objekten zu fixieren und damit erst zu ermöglichen, daß bei oder nach der Behandlung Riechstoffe freigesetzt werden können, andererseits jedoch auch die Zeit für die Freisetzung der Riechstoffe nach der Behandlung zu verlängern.

[0003] Die kontrollierte Freisetzung von Riechstoffen in unterschiedlichsten Präparaten des Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Körperpflegemittel-Sektors, gern als "controlled release" oder auch "slow release" bezeichnet, ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und Patentanmeldungen. Dies spiegelt wider, daß auf diesem technischen Gebiet die Freisetzung von Riechstoffen von herausragender Bedeutung ist, da – aus den oben genannten Gründen – sowohl das Produkt, als auch die Wasch-, Spül-, Reinigungs- oder Avivagemittel-Lösung und die mit diesen Mitteln behandelten Objekte intensiv und langanhaltend beduftet werden sollen. Neben den Methoden, Riechstoffe auf Trägermaterialien aufzubringen und diese dann zu beschichten oder Riechstoffe zu verkapseln oder in Verbindungen komplexartig einzulagern (beispielsweise Cyclodextrin-Riechstoff-Komplexe), existiert die Möglichkeit, die Riechstoffe chemisch an Trägermedien zu binden, wobei die chemische Bindung langsam gespalten und der Riechstoff freigesetzt wird. Dieses Prinzip ist beispielsweise bei der Veresterung von Duftstoffalkoholen verwirklicht worden, wie sie in der Druckschrift WO 97/30687 beschrieben ist. Die ältere Patentanmeldung DE 198 41 147.2 (Henkel KGaA) offenbart Ester von Oligokieselsäuren mit Duftalkoholen, die ein langanhaltendes Beduften von Objekten (einschließlich des menschlichen Körpers oder dessen Teilen wie z. B. der Haare) ermöglichen. Es treten jedoch beim Einsatz der genannten Verbindungen des Standes der Technik in Wasch- und Reinigungsmitteln wie auch in kosmetischen Zubereitungen Probleme auf. So sind viele der bekannten Verbindungen in wäßrigen Wasch- und Reinigungsmitteln nicht einsetzbar, da sie bereits im Produkt hydrolysieren und die verzögerte Freisetzung hierdurch bedingt später nicht mehr eintritt. Dies ist um so mehr der Fall, als übliche Wasch- und Reinigungsmittel oft pH-Werte aufweisen, die die Hydrolyse von Duftstoffestern begünstigen. Ein weiterer Nachteil von Lösungsvorschlägen des Stands der Technik besteht in der häufig nur beschränkt möglichen Einarbeitbarkeit der Controlled-release-Formulierungen der Riechstoffe, insbesondere in Zubereitungen mit einem hohen Wasseranteil. So kommt es vielfach zur Instabilität der Zubereitungen, z. B. in Form von Phasentrennungen und Sedimentationserscheinungen. Weiterhin unerwünscht sind in vielen Fällen die Begleitstoffe, welche mit den Controlled-release-Formulierungen der Riechstoffe in die Zubereitungen eingebracht werden, wie z. B. Alkohole als Hydrolyseprodukt der obengenannten Riechstoffester oder Cyclodextrine im Falle von Riechstoff-Cyclodextrin-Komplexen.

[0004] Es bestand also weiterhin ein Bedürfnis, technisch gut zugängliche, kostengünstige und breit einsetzbare Riechstoff-Angebotsformen bereitzustellen, die besonders zum Einsatz in Wasch-, Reinigungs- oder Avivagemitteln oder kosmetischen Zubereitungen geeignet sind und den mit ihnen behandelten Objekten einen lange anhaltenden Duft verleihen. Aufgabe der Erfindung war auch, Verfahren zum Waschen, Spülen, Reinigen und Avivieren sowie zur kosmetischen Behandlung des Körpers bereitzustellen, mit welchen ein lang anhaltender Duft auf das Wasch-, Spül- oder Reinigungsgut oder den menschlichen Körper bzw. Teile davon aufgebracht werden kann.

[0005] Überraschend wurde nun gefunden, daß sich der Duft von Zubereitungen der unterschiedlichsten Art, beispielsweise von Waschmitteln, Spülmitteln, Reinigungsmitteln, Aviviermitteln oder auch von kosmetischen Zubereitungen, auf die mit diesen Zubereitungen behandelten Objekte übertragen läßt und von diesen der Duft über eine längere Zeit freigesetzt wird, wenn die jeweiligen Zubereitungen eine nanopartikuläre wäßrige Dispersion eines Kompositmaterials aus einem organischen Trägerstoff und mindestens einem Riechstoff enthalten.

[0006] Die Erfindung betrifft daher eine wäßrige Dispersion eines nanopartikulären Kompositmaterials, wobei das Kompositmaterial mindestens einen Riechstoff und einen organischen Trägerstoff umfaßt und die Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm und bevorzugt im Bereich von 10 bis 200 nm aufweisen.

[0007] Die Größenangaben sind zu verstehen als Durchmesser in Richtung der größten Längenausdehnung der Teilchen. Bei der Herstellung der Partikel erhält man stets Teilchen mit einer Größe, die einer Verteilungskurve folgt. Zur experimentellen Bestimmung der Teilchengröße kann beispielsweise die dem Fachmann bekannte Methode der dynamischen Lichtstreuung angewandt werden.

[0008] Als Riechstoffe, auch Duftstoffe genannt, können z. B. Verbindungen aus der Klasse der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole oder Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffe vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxylethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat (DMBCA), Phenylethylacetat, Benzylacetat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicylat, Floramat, Melusat und Jasmacyclat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxy-acetal-

dehyd, Cyclamenaldehyd, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen.

[0009] Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Mischungen werden auch als Parfümöle bezeichnet, wenn sie bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vorliegen. 5

[0010] Als Riechstoffe oder Riechstoffgemische können auch natürliche Produkte aus pflanzlichen Quellen verwendet werden, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. 10

[0011] Um wahrnehmbar zu sein, muss ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 300 Dalton, während höhere Molmassen eher eine Ausnahme darstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" ("top note"), "Herz- bzw. Mittelnote" ("middle note" bzw. "body") sowie "Basisnote" ("end note" bzw. "dry out") unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d. h. hafteren Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "hafteste" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt. 15 20

[0012] Hafteste Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Duftstoff einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiöl, Kiefernnadelöl, Kopaiwabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limettenöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl, Myrrheöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patchuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl. Aber auch die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als hafteste Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die nachfolgend genannten Verbindungen sowie Mischungen aus diesen: Ambrettolid, Ambroxan, α -Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylacetat, Benzaldehyd, Benzoesäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzolat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat, Boisambrene forte, α -Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptacarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxymitaldehyd, Hydroxymitalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amyketon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavicol, p-Methylchinolin, Methyl- β -naphthylketon, Methyl-nonylacetaldehyd, Methyl-nonylketon, Muskon, β -Naphtholethylether, β -Naphtholmethylether, Nerol, n-Nonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-acetophenon, Pentadekanol, β -Phenylethylalkohol, Phenylacetaldehyd-Dimethylacetal, Phenyllessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Sandelice, Skatol, Terpeneol, Thymen, Thymol, Troenan, γ -Undelacton, Vanilin, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester. 25 30 35 40 45

[0013] Zu den leichter flüchtigen Riechstoffen zählen insbesondere die niedriger siedenden Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Beispiele für leichter flüchtige Riechstoffe sind Diphenyloxid, Limonen, Linalool, Linalylacetat und -propionat, Melusat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Pinen, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Citral, Citronellal. 50

[0014] Erfindungsgemäß können ein einzelner Riechstoff oder Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet werden. Bevorzugt sind Riechstoffgemische, insbesondere Parfümöle.

[0015] Als organischer Trägerstoff eignen sich im Sinne der Erfindung beispielsweise Wachse, höhere Fettalkohole, Fettalkoholatkoxylyate, Fettsäureamide, quartäre Ammoniumverbindungen und quartäre Phosphoniumverbindungen, soweit diese einen Schmelzpunkt von mehr als 40°C aufweisen und in Wasser schwerlöslich sind. Unter Schwerlöslichkeit ist im Sinne der Erfindung eine Löslichkeit von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, zu verstehen. 55

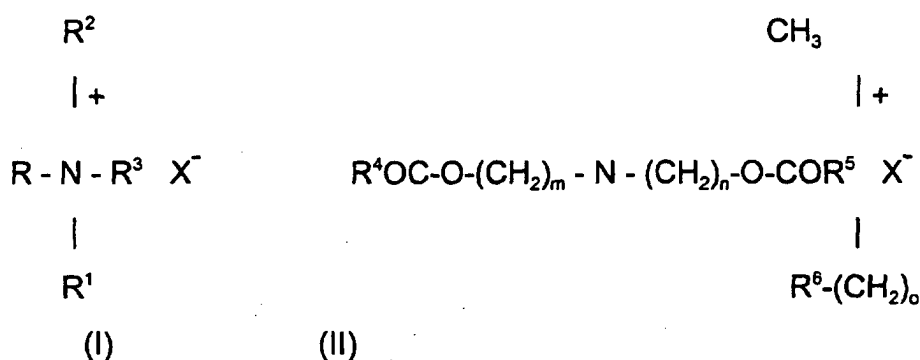
[0016] Unter Wachsen sind im Sinne der Erfindung natürliche oder synthetische Stoffe zu verstehen, welche bei 20°C knetbar, fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig sind, oberhalb von ca. 40°C unzerstört schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Wachse unterscheiden sich beispielsweise von Harzen dadurch, daß sie in der Regel etwa zwischen 50 und 90°C, in Ausnahmefällen auch bis zu 200°C, in den schmelzflüssigen, niedrigviskosen Zustand übergehen und praktisch frei von aschebildenden Verbindungen sind. Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in die folgenden drei Gruppen ein: natürliche Wachse pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, wie z. B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograsswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ce- 60 65

resin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z. B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse oder hydriertes Rizinusöl sowie synthetische Wachse, wie z. B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse.

[0017] Unter höheren Fettalkoholen sind primäre aliphatische Alkohole der Formel R-OH zu verstehen, in der R für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 14 bis 40 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Iso-stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elacostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol, Lignocerylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol, Melissylalkohol sowie deren Mischungen. Die Fettalkohole können pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Ursprungs sein. Erfindungsgemäß verwendbare synthetische Fettalkohol-Gemische werden z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen erhalten. Bevorzugt sind höhere Fettalkohole pflanzlichen Ursprungs, besonders bevorzugt solche mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen. Weiterhin bevorzugt ist Cetylstearylalkohol, worunter Gemische aus etwa gleichen Teilen Cetyl- und Stearylalkohol zu verstehen sind.

[0018] Erfindungsgemäß geeignete Fettalkoholalkoxylate sind Anlagerungsprodukte von 2 bis 100 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 20 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen.

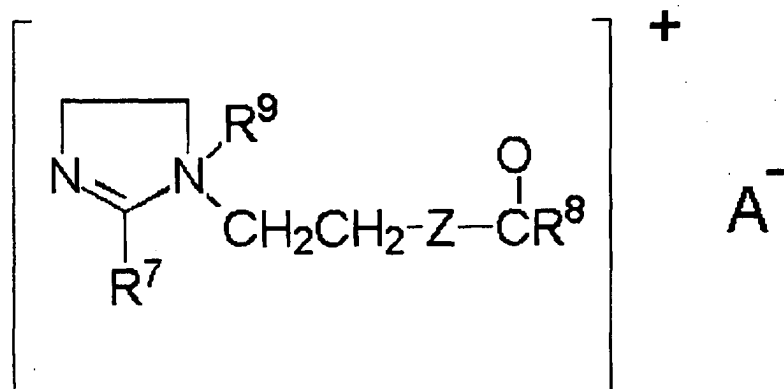
[0019] Unter quartären Ammoniumverbindungen sind im Sinne der Erfindung beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen der Formeln (I) und (II) zu verstehen,



wobei R und R¹ für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R² für einen gesättigten C₁-C₄ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R³ entweder gleich R, R¹ oder R² ist und COR⁴ und COR⁵ jeweils für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht sowie R⁶ für H oder OH steht, wobei m, n und o jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben können und X entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation ist, sowie Mischungen dieser Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die Alkylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten.

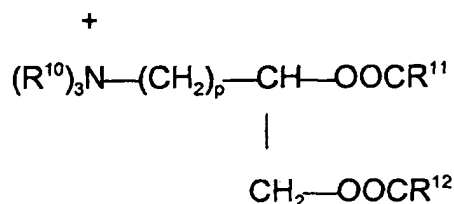
[0020] Beispiele für kationische Verbindungen der Formel (I) sind Didecyltrimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid. Beispiele für Verbindungen der Formel (II) sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyl-oxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyl)-ethyl-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat. Werden quaternierte Verbindungen der Formel (II) eingesetzt, die ungesättigte Alkylketten aufweisen, sind die Acylgruppen bevorzugt, deren korrespondierenden Fettsäuren eine Jodzahl zwischen 5 und 25, vorzugsweise zwischen 10 und 25 und insbesondere zwischen 15 und 20 aufweisen und die ein cis/trans-Isomerenverhältnis (in Gew.-%) von 30 : 70, vorzugsweise größer als 50 : 50 und insbesondere größer als 70 : 30 haben.

[0021] Neben den oben beschriebenen quaternären Verbindungen können auch andere bekannte Verbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise quaternäre Imidazoliumverbindungen der Formel (III)



wobei R⁷ und R⁸ jeweils einen gesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R⁹ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder H bedeutet und Z eine NH-Gruppe oder Sauerstoff bedeutet und A ein Anion ist.

[0022] Weitere geeignete quaternäre Verbindungen sind durch Formel (IV) beschrieben,



(IV)

wobei R^{10} für eine C_{1-4} Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe steht, R^{11} und R^{12} jeweils unabhängig ausgewählt eine C_{8-28} Alkylgruppe darstellt und p eine Zahl zwischen 0 und 5 ist.

[0023] Ebenfalls einsetzbar sind Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyltrimethylamin, sowie die sogenannten "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate oder die unter Dehyquart® bekannten Produkte von der Cognis Deutschland GmbH.

[0024] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte organische Trägerstoffe sind Paraffine und quartäre Ammoniumverbindungen.

[0025] Weiterhin bevorzugt ist es, wenn die organischen Trägerstoffe Schmelz- bzw. Erweichungspunkte oberhalb von 40°C und unterhalb von 100°C haben und unersetzt schmelzbar sind.

[0026] Im Sinne der Erfindung versteht es sich, daß das nanopartikuläre Kompositmaterial auch zwei oder mehr organische Trägerstoffe umfassen kann.

[0027] Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, daß als organischer Trägerstoff für das Kompositmaterial in vielen Fällen ein Stoff geeignet ist, der in den bevorzugten Anwendungsformen des Kompositmaterials, nämlich als Bestandteil von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie kosmetischen Zubereitungen, ohnehin einen üblichen Inhaltsstoff darstellt.

[0028] Unter einer wäßrigen Dispersion ist im Sinne der Erfindung eine Dispersion zu verstehen, deren flüssige Phase aus Wasser oder einem homogenen Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren nichtwässrigen polaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Ethanol, Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder N-Methyl-pyrrolidon besteht.

[0029] Um eine Dispersion ausbilden zu können, versteht es sich, daß im Sinne der Erfindung nur organische Trägerstoffe und Riechstoffe mit einer hinreichend geringen Löslichkeit in der flüssigen Phase der Dispersion geeignet sind. Darunter ist zu verstehen, daß das Kompositmaterial aus Trägerstoff und Riechstoffgemisch in der flüssigen Phase der Dispersion schwerlöslich sein soll, wobei unter Schwerlöslichkeit eine Löslichkeit der Bestandteile der nanopartikulären Kompositmaterialien von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, verstanden werden soll.

[0030] Die erfindungsgemäßen nanopartikulären Kompositmaterialien sind vorzugsweise von mindestens einem Oberflächenmodifikationsmittel ummantelt.

[0031] Unter Oberflächenmodifikationsmitteln sind Stoffe zu verstehen, welche der Oberfläche der Nanopartikel physikalisch anhaften, mit diesen jedoch vorzugsweise nicht chemisch reagieren. Die einzelnen an der Oberfläche adsorbierten Moleküle der Oberflächenmodifikationsmittel sind im wesentlichen frei von intermolekularen Bindungen untereinander. Unter Oberflächenmodifikationsmitteln sind insbesondere Dispergiermittel zu verstehen. Dispergiermittel sind dem Fachmann beispielsweise auch unter den Begriffen Emulgatoren, Schutzkolloide, Netzmittel und Detergentien bekannt.

[0032] Als Oberflächenmodifikationsmittel kommen beispielsweise Emulgatoren vom Typ der nichtionischen Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) $C_{12/18}$ Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter $C_{6/22}$ Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipenta-erythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Lauryl-glucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

[0033] Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.

[0034] $C_{8/18}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

[0035] Typische Beispiele für anionische Tenside und Emulgatoren sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate wie beispielsweise Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkyl-sulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfo-succinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), und Alkyl(ether)-phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0036] Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammonium-glycinat, N-Acylamino-propyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylamino-propyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer $C_{8/18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Amino- und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das $C_{12/18}$ -Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methyl-quaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

[0037] Als Oberflächenmodifikationsmittel geeignete Schutzkolloide sind z. B. natürliche wasserlösliche Polymere wie z. B. Gelatine, Casein, Gummi arabicum, Lysalbinsäure, Stärke, Albumin, Alginsäure sowie deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, wasserlösliche Derivate von wasserunlöslichen polymeren Naturstoffen wie z. B. Celluloseether wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose oder modifizierte Carboxymethyl-cellulose, Hydroxyethyl-Stärke oder Hydroxypropyl-Guar, sowie synthetische wasserlösliche Polymere, wie z. B. Polyvinylalkohole, Polyvinylbutyrale, Polyvinylpyrrolidone, Polyalkylenglycole, Polyasparaginsäuren und Polyacrylate.

[0038] Als Oberflächenmodifikationsmittel bevorzugt sind nichtionische Tenside, insbesondere Alkylpolyglycoside, in welchen der Alkylrest zwischen 12 und 16 Kohlenstoffatome enthält, Fettalkoholalkoxylate und Fettsäurealkanolamide.

[0039] Für den Fall, daß der organische Trägerstoff eine quartäre Verbindung darstellt, kommen als Oberflächenmodifikationsmittel nur nichtionische und/oder kationische Stoffe in Betracht, nicht jedoch anionische wie beispielsweise Aniontenside. Die Auswahl der für einen bestimmten organischen Trägerstoff geeigneten Oberflächenmodifikationsmittel ist mittels einfacher Routineversuche möglich.

[0040] Die Menge des Oberflächenmodifikationsmittels in Bezug auf das Kompositmaterial entspricht mindestens der Menge, die erforderlich ist, um eine stabile Dispersion an Nanopartikeln des Kompositmaterials zu erhalten. Diese minimale Menge kann jeweils durch einfache Routineversuche ermittelt werden.

[0041] In der Regel wird für die Herstellung des nanopartikulären Kompositmaterials das Kompositmaterial und das Oberflächenmodifikationsmittel im Gewichtsverhältnis 1 : 50 bis 50 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 10 : 1 und insbesondere 1 : 2 bis 2 : 1 eingesetzt. Anstelle der angegebenen Mengenanteile des Oberflächenmodifikationsmittels kann auch in gleicher Menge ein Gemisch aus zwei oder mehr Oberflächenmodifikationsmitteln eingesetzt werden.

[0042] Die erfindungsgemäßen Dispersionen nanopartikulärer Kompositmaterialien können in Anlehnung an das beispielsweise aus der EP-B1 0 506 197 zur Herstellung nanopartikulärer Wachsdispersionen bekannte Schmelzemulgierverfahren hergestellt werden, indem in einer möglichen Variante des Verfahrens

(a) eine Schmelze des organischen Trägerstoffs mit dem mindestens einen Riechstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Oberflächenmodifikationsmittels, hergestellt wird,

(b) diese Schmelze in einer Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, mit welcher die Schmelze nicht mischbar ist, dispergiert wird und

(c) die Temperatur anschließend unter den Schmelzpunkt des Gemischs aus Trägerstoff, Riechstoff(en) und ggf.

Oberflächenmodifikationsmittel abgekühlt wird.

[0043] In der bevorzugten Ausführungsform des Herstellungsverfahrens wird das Riechstoffgemisch zusammen mit dem organischen Trägermaterial zunächst so weit erwärmt, bis eine flüssige Phase entsteht. Sodann werden ein oder mehrere Oberflächenmodifikationsmittel zugegeben und die Mischung bis zur Bildung einer homogenen flüssigen Phase vermengt. Falls erforderlich, wird hierzu weiter erwärmt. Anschließend wird der flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren Mischung unter Rühren und unter Bildung einer Mikroemulsion Wasser zugesetzt, welches vorher auf eine Temperatur erwärmt wurde, die oberhalb der Schmelztemperatur der Mischung aus Riechstoffgemisch, organischem Trägermaterial und gegebenenfalls Oberflächenmodifikationsmitteln liegt. Die Mikroemulsion wird anschließend langsam bis zur Verfestigung der mikroemulgierten Partikel abgekühlt, was zweckmäßigerweise unter Rühren erfolgt, wobei eine stabile Dispersion der nanopartikulären Kompositmaterialien gebildet wird.

[0044] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion eines nanopartikulären Kompositmaterials, wobei das Kompositmaterial mindestens einen Riechstoff und einen organischen Trägerstoff umfaßt und die Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm aufweisen, in dem

- (a) der geschmolzene organische Trägerstoff mit dem Riechstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Oberflächenmodifikationsmittels, in Wasser emulgiert wird und
- (b) die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb von 40°C abgekühlt wird.

[0045] Des weiteren sind Abwandlungen dieses Verfahrens möglich, welche in gleicher Weise zu den gewünschten Dispersionen führen. So kann beispielsweise im ersten Schritt des Verfahrens das oder die Oberflächenmodifikationsmittel von Anfang an zusammen mit dem organischen Trägermaterial und dem Riechstoffgemisch bis zur Ausbildung einer homogenen flüssigen Phase erwärmt werden. In einer weiteren Variante des Herstellverfahrens kann das erwärmte Wasser vorgelegt und die flüssige Phase aus Riechstoffgemisch, organischem Trägermaterial und gegebenenfalls Oberflächenmodifikationsmitteln zum Wasser zugefügt werden.

[0046] Es versteht sich, daß jeweils bei möglichst niedrigen Temperaturen gearbeitet werden sollte, um Verluste an flüchtigen Riechstoffen zu vermeiden. Vorzugsweise werden jedoch solche Riechstoffgemische eingesetzt, bei welchen im Verlauf des Herstellverfahrens der erfindungsgemäßen Kompositmaterialien keine so großen Verdunstungsverluste eintreten, daß sich diese im Geruchsprofil der Kompositmaterialien in unerwünschter Weise bemerkbar machen. Nach den Erkenntnissen der Erfinder gelingt es jedoch gemäß der Lehre der Erfindung, auch solche Riechstoffgemische in erfindungsgemäße Kompositmaterialien umzuwandeln, welche Riechstoffkomponenten mit einem Siedepunkt unterhalb der maximalen Arbeitstemperatur des vorstehend genannten Herstellungsverfahrens enthalten. Sofern besonders tiefsiedende Riechstoffe zum Einsatz kommen sollen, kann es zweckmäßig sein, zur Schmelzpunktsenkung der Mischung aus Riechstoffgemisch, organischem Trägermaterial und gegebenenfalls Oberflächenmodifikationsmitteln geeignete Hilfsstoffe zuzusetzen.

[0047] Anstelle von Wasser kommen erfindungsgemäß auch Mischungen aus Wasser und nichtwässrigen polaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Ethanol, Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder N-Methylpyrrolidon in Betracht, soweit die nanopartikulären Kompositmaterialien in diesen wäßrigen Mischungen schwerlöslich sind, wobei der Begriff Schwerlöslichkeit wie vorstehend definiert ist.

[0048] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dispersionen der nanopartikulären Kompositmaterialien zeichnen sich durch eine hohe Lagerstabilität aus.

[0049] Das Kompositmaterial soll, gegebenenfalls zusammen mit dem Oberflächenmodifikationsmittel, in der Lage sein, gemäß dem vorstehend beschriebenen Herstellverfahren in Wasser oder wäßrigen Mischungen stabil dispergierbare Nanopartikel zu ergeben, wobei der mittlere Teilchendurchmesser der Nanopartikel im Bereich von 1 bis 500 nm liegt. Die brauchbaren organischen Trägerstoffe und die gegebenenfalls zusätzlich erforderlichen Oberflächenmodifikationsmittel lassen sich durch einfache Routineversuche auswählen.

[0050] Das aufgeführte Herstellverfahren ist lediglich beispielhaft zu verstehen und stellt keine Einschränkung dar.

[0051] Die erfindungsgemäßen Dispersionen können zwischen 1 und 60 Gew.-% der nanopartikulären Kompositmaterialien und/oder zwischen 0,1 und 10 Gew.-% des Riechstoffs bzw. Riechstoffgemischs enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

[0052] Es wurde gefunden, daß die Duftfreisetzung der in den erfindungsgemäßen Kompositmaterialien vorliegenden Riechstoffe gegenüber frei vorliegenden ansonsten identischen Riechstoffen zeitlich deutlich verzögert erfolgt. Dies bedeutet, daß der aus dem Kompositmaterial freigesetzte Duft wesentlich länger anhält. Was die Duftintensität über den zeitlichen Verlauf angeht, so verläuft diese bei den erfindungsgemäßen Kompositmaterialien wesentlich gleichmäßiger. Während die Duftintensität der frei vorliegenden Riechstoffe zu Beginn hoch ist und dann rasch abfällt, liegt die Duftintensität des erfindungsgemäßen Kompositmaterials anfangs zwar niedriger als beim freien Riechstoff, bleibt dann aber über längere Zeit auf einem deutlich erhöhten Niveau.

[0053] Es wird angenommen, daß die Riechstoffe in den erfindungsgemäßen Kompositmaterialien beispielsweise in Form fester Lösungen, in kleinen Hohlräumen des Trägerstoffs eingeschlossen oder auch teilweise an der Partikeloberfläche adsorbiert vorliegen können. Die Freisetzung der im Inneren der Partikel enthaltenen Riechstoffe kann durch Diffusion an die Oberfläche erfolgen. Es ist jedoch auch möglich, durch Erwärmen der Kompositmaterialien über ihren Schmelzpunkt hinaus innerhalb sehr kurzer Zeit die gesamten enthaltenen Riechstoffe freizusetzen und damit eine nahezu schlagartige Freisetzung des mit den Riechstoffen verbundenen Dufts zu bewirken. Aus den erfindungsgemäßen Kompositmaterialien kann demnach das enthaltene Riechstoffgemisch kontrolliert freigesetzt werden.

[0054] Je nach dem verwendeten Riechstoffgemisch kann die Duftcharakteristik des erfindungsgemäßen Kompositmaterials mit jener des freien Riechstoffgemischs übereinstimmen oder auch abweichen. Durch geeignete Wahl der im Gemisch enthaltenen Riechstoffe und deren Konzentration im Riechstoffgemisch kann der Fachmann jedoch stets auch für das erfindungsgemäße Kompositmaterial den gewünschten Dufteneindruck einstellen.

[0055] Es wurde gefunden, daß sich nach der Lehre der Erfindung nanopartikuläre Kompositmaterialien herstellen lassen, welche besonders gut an Substraten und insbesondere den Oberflächen von Substraten anhaften, d. h. eine besonders hohe Substantivität aufweisen. Dies trifft insbesondere für Textilfasern und Keratinfasern, wie z. B. menschliche Haare, zu, jedoch sind unter Oberflächen im Sinne der Erfindung beispielsweise auch Oberflächen von harten Substraten wie z. B. Keramikfliesen, Glas, Fußböden oder Möbeloberflächen oder auch anderen Gegenständen zu verstehen.

[0056] Damit ist es mit den erfindungsgemäßen nanopartikulären Kompositmaterialien möglich, Substraten und insbesondere der Oberfläche von Substraten einen lange anhaltenden Duft zu verleihen.

[0057] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach die Verwendung einer wäßrigen Dispersion eines nanopartikulären Kompositmaterials, wobei das Kompositmaterial mindestens einen Riechstoff und einen organischen Trägerstoff umfaßt und die Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm aufweisen, zur Beduftung eines Substrats, insbesondere eines Textils, einer Keratinfaser oder einer harten Oberfläche.

[0058] Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen von nanopartikulären Kompositmaterialien lassen sich stabil in Formulierungen, selbst wenn sie einen hohen Wasseranteil enthalten, einarbeiten, und können damit höhere Einsatzkonzentrationen an Riechstoffen ermöglichen als beim Einsatz der freien Riechstoffe.

[0059] Die Erfindung umfaßt weiterhin die Verwendung einer wäßrigen Dispersion eines nanopartikulären Kompositmaterials, wobei das Kompositmaterial mindestens einen Riechstoff und einen organischen Trägerstoff umfaßt und die Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm aufweisen, in Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagezubereitungen sowie in kosmetischen Zubereitungen. Es wurde nämlich gefunden, daß die Aufgabe, durch die Anwendung von Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagezubereitungen sowie kosmetischen Zubereitungen einen lange anhaltenden Duft auf die mit diesen Zubereitungen behandelten Objekte bzw. auf den menschlichen Körper bzw. Teile davon zu übertragen, gelöst werden kann, wenn in den jeweiligen Zubereitungen Dispersionen nanopartikulärer Kompositmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0060] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach Zubereitungen, umfassend als Waschmittel neben üblichen Bestandteilen einer Waschmittelzubereitung, als Spülmittel neben üblichen Bestandteilen einer Spülmittelzubereitung, als Reinigungsmittel neben üblichen Bestandteilen einer Reinigungsmittelzubereitung, als Avivagemittel neben üblichen Bestandteilen einer Avivagemittelzubereitung und als kosmetisches Mittel neben üblichen Bestandteilen einer kosmetischen Zubereitung, ein wäßrige Dispersion eines nanopartikulären Kompositmaterials, wobei das Kompositmaterial mindestens einen Riechstoff und einen organischen Trägerstoff umfaßt und die Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm aufweisen. Bevorzugte Zubereitungen sind wäßrige Zubereitungen.

[0061] Weiterhin bevorzugt sind Flüssigwaschmittel, Avivagezubereitungen wie Wäscheweichspüler und Bügelsprays ("Sprühstärke").

[0062] Dabei umfassen Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemittelzubereitungen als Aktivstoffe Substanzen wie Tenside (anionische, nichtionische, kationische und amphotere Tenside), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuilder-Eigenschaften), Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfums), ohne daß die Inhaltsstoffe auf diese Substanzgruppen beschränkt sind. Häufig sind wichtige Inhaltsstoffe dieser Zubereitungen auch Waschhilfsmittel und Reinigungshilfsmittel, für die beispielhaft und nicht beschränkend optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, sog. Soil Repellents, also Polymere, die einer Wiederanschmutzung von Fasern oder harten Oberflächen entgegenwirken, sowie Silberschutzmittel genannt seien.

[0063] Bei den kosmetischen Zubereitungen handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um wäßrige Zubereitungen, die sich insbesondere zur Behandlung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, oder zur Behandlung der menschlichen Haut eignen. Bei den angesprochenen Haarbehandlungsmitteln handelt es sich dabei insbesondere um Mittel zur Behandlung von menschlichem Kopfhhaar. Zu den erfindungsgemäß besonders bevorzugten Mitteln zählen Haarwasch- und Haarpflegemittel wie Haarshampoos, Haarspülungen und Haarkuren.

[0064] Eine erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugte kosmetische Zubereitung ist ein Deodorant-Spray.

[0065] Zur Herstellung der vorstehend genannten Zubereitungen wird vorzugsweise die erfindungsgemäße wäßrige Dispersion eines nanopartikulären Kompositmaterials, gegebenenfalls nach vorheriger Verdünnung z. B. mit Wasser, mit den weiteren Rezepturbestandteilen in an sich bekannter Weise bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts des Kompositmaterials vermischt bzw. dispergiert.

[0066] In den vorstehend beschriebenen Zubereitungen werden die erfindungsgemäßen Dispersionen in einer solchen Menge eingesetzt, daß das nanopartikuläre Kompositmaterial in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, und insbesondere eine Menge im Bereich von 0,5 bis 2 Gew.-% enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Im Falle von Weichspülern liegt die bevorzugte Einsatzkonzentration des nanopartikulären Kompositmaterials im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, im Falle von Haarspülungen im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0067] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Beduftung eines Substrats, bei welchem die Oberfläche des Substrats mit einer olfaktorisch, d. h. geruchlich wirksamen Menge einer erfindungsgemäßen Dispersion wie vorstehend beschrieben oder einer Zubereitung wie vorstehend beschrieben in Kontakt gebracht wird.

[0068] Die Erfindung betrifft auch Waschverfahren, insbesondere zum maschinellen Waschen von Waschgut, Spülverfahren, insbesondere zum maschinellen Geschirrspülen, Reinigungsverfahren, insbesondere zum Reinigen von Flächen oder Gegenständen, sowie Avivierverfahren, insbesondere für Textilien, in denen man Zubereitungen gemäß der Erfindung in jeweilige wäßrige Flotten appliziert und die Substrate mit den die Zubereitungen enthaltenden Flotten behandelt. Die Behandlung kann dabei z. B. auch in der Weise erfolgen, daß das Objekt mit der Zubereitung bzw. der Flotte besprüht wird.

[0069] Die Erfindung betrifft auch ein kosmetisches Behandlungsverfahren, worin man eine kosmetische Zubereitung gemäß der Erfindung mit dem menschlichen Körper oder einem Teil davon in Kontakt bringt und diesen so kosmetisch behandelt.

[0070] Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

Beispiele

[0071] Für die erfindungsgemäßen Beispiele 1–6 wurde ein Parfümöl folgender Zusammensetzung eingesetzt:

	Riechstoff	Anteil in Gew.-%
	Dihydromyrcenol	5,50
	Aldehyd C 12	0,40
	Aldehyd C 12. MNA	0,20
	Alkohol C 10	0,50
	Cyclovertal	0,50
	Phenylacetaldehydimethylacetal	0,50
	Herbavert	1,00
	Undecavertol	0,50
	Allylcapronat	0,50
	Aldehyd C 14 sog	0,50
	Melusat	1,00
	Ortho tert. Butylcyclohexylacetat	1,20
	Aldehyd C 16 sog	0,50
	Frambinonmethylether	1,00
	Benzylacetone	2,50
	Acedyl	5,00
	Isobornylacetat	5,00
	Styrollylacetat	1,00
	Troenan	2,50
	Citronellol	2,50
	Tetrahydrolinalool	3,00
	Diphenylether	0,70
	Hedione	2,50
	Jonon	6,00
	Cyclohexylsalicylat	22,50
	Iso E Super	20,50
	Cumarin	0,50
	Galaxolide 50	12,00
	Gesamt	100,00

Erfindungsgemäßes Beispiel 1

Herstellung einer nanopartikulären Dispersion eines Kompositmaterials aus Paraffin und Parfümöl

[0072] 3 g Parfümöl wurden in 100 g geschmolzenem Paraffin (aliphatische C15-Kohlenwasserstoffe) und 100 g Mergital B10 (Behenylalkohol mit 10 EO) bei 90°C gelöst. Anschließend wurden 150 g auf 90°C vorgewärmtes Wasser zugegeben unter Ausbildung einer opaleszierenden Flüssigkeit, und es wurde für 30 Minuten bei 90°C weitergerührt. Danach wurden weitere 150 g Wasser von 90°C zugegeben unter Bildung einer milchigen viskosen Dispersion, für 5 Minuten bei 90°C weitergerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die mittels Lichtstreuung ermittelte Partikelgrößenverteilung ergab Partikelgrößen zwischen 30 und 120 nm mit einem Maximum bei 100 nm.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2

Herstellung einer nanopartikulären Dispersion eines Kompositmaterials aus Paraffin und Parfümöl

- 5 **[0073]** 0,5 g Parfümöl wurden in 20 g geschmolzenem Paraffin (aliphatische C15-Kohlenwasserstoffe) bei 90°C gelöst, danach 20 g Mergital B 10 unter Rühren hinzugefügt und für weitere 5 Minuten gerührt. Anschließend wurden 30 g 90°C warmen Wassers langsam zugetropft unter Ausbildung eines opaleszierenden Gels. Danach wurden weitere 29,5 g Wasser von 90°C schnell hinzugefügt, für ca. 15 Minuten gerührt und schließlich langsam auf RT abgekühlt unter Bildung einer stabilen weißen Suspension. Diese ließ sich mit Wasser zu einer opaleszierenden Lösung verdünnen. Die Teilchengrößenbestimmung lieferte einen volumengewichteten Mittelwert von 31 nm.

Erfindungsgemäßes Beispiel 3

Herstellung einer nanopartikulären Dispersion eines Kompositmaterials aus Paraffin und Parfümöl

- 15 **[0074]** 0,5 g Parfümöl wurden in 20 g geschmolzenem Paraffin (aliphatische C15-Kohlenwasserstoffe) bei 90°C gelöst, danach 20 g Mergital B 10 unter Rühren hinzugefügt und für weitere 5 Minuten gerührt. Anschließend wurden 59,5 g Wasser von 90°C langsam zugetropft unter Ausbildung eines opaleszierenden Gels. Es wurde für ca. 15 Minuten gerührt und schließlich langsam auf RT abgekühlt unter Bildung einer stabilen weißen Dispersion. Nach Verdünnung mit
20 Wasser lieferte eine Teilchengrößenbestimmung mittels Lichtstreuung eine volumengewichtete Teilchengröße von 15 nm.

Erfindungsgemäßes Beispiel 4

- 25 Herstellung einer nanopartikulären Dispersion eines Kompositmaterials aus einer quartären Ammoniumverbindung und Parfümöl

- [0075]** 1 g Parfümöl wurden in 20 g Dehyquart AU 56 (Dipalmitoylethyl-hydroxyethylmethyl-ammonium methosulfate) bei 85°C gelöst. Danach wurden 20 g Plantacare 1200 UP (C12-C16-Alkylpolyglycosid) unter Rühren hinzugefügt und für 5 Minuten gerührt. Anschließend wurde diese Mischung in 55 g Wasser von 85°C gegeben und dann unter weiterem Rühren auf 90°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 30 Minuten gerührt. Danach wurde die Temperatur langsam auf Raumtemperatur abgesenkt. Man erhielt eine milchigweiße, cremige stabile Dispersion. Die mittlere Teilchengröße wurde mit 300 nm bestimmt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 5

Herstellung einer nanopartikulären Dispersion eines Kompositmaterials aus einer quartären Ammoniumverbindung und Parfümöl

- 40 **[0076]** 1 g Parfümöl wurden in 20 g Dehyquart AU 56 bei 80°C gelöst. Danach wurden 10 g Genapol T 500 (C16-18-Fettalkohol+50EO) unter Rühren hinzugefügt und für 5 Minuten gerührt. Anschließend wurde diese Mischung in 69 g Wasser von 85°C getropft und dann unter weiterem Rühren auf 90°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 30 Minuten gerührt. Danach wurde die Temperatur langsam auf Raumtemperatur abgesenkt. Man erhielt eine cremige Dispersion. Die mittlere Teilchengröße wurde mit 150 nm bestimmt.

Vergleichsbeispiel 6

Herstellung einer nanopartikulären Dispersion einer quartären Ammoniumverbindung mit einem zusätzlichen Gehalt an Parfümöl

- 50 **[0077]** 20 g Dehyquart AU 56 wurden zusammen mit 3 g Genapol T 500 unter Rühren bei 100°C geschmolzen. Anschließend wurde diese Mischung in 76 g Wasser von 85°C getropft und dann unter weiterem Rühren auf 90°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 30 Minuten gerührt. Danach wurde die Temperatur langsam auf Raumtemperatur abgesenkt, anschließend 1 g Parfümöl unter Rühren zugefügt und für weitere 5 Minuten gerührt. Man erhielt eine dünnflüssige Dispersion. Die mittlere Teilchengröße wurde mit 150 nm bestimmt.

Beispiel 7

Bestimmung der Abgabekinetik von Riechstoffen

- 60 **[0078]** In einem Modellversuch wurde die Freisetzungskinetik einzelner Riechstoffe aus der erfindungsgemäßen Dispersion aus Beispiel 5 im Vergleich zu der konventionell hergestellten Dispersion aus Vergleichsbeispiel 6, in welcher das Parfümöl in freier Form, d. h. nicht als Bestandteil eines Kompositmaterials vorliegt, untersucht. Dazu wurden jeweils gleich große Proben beider Dispersionen auf Filterpapierstreifen aufgebracht und diese dann bei Raumtemperatur 1
65 Stunde bzw. 3 Stunden gelagert. Nach den Lagerzeiten wurden die Papierstreifen in ein Headspace-Gefäß gegeben und darin 15 Minuten bei 45°C thermostatisiert. Die dann im Dampfraum befindlichen Riechstoffe Herbavert, Dihydromyrcenol, Tetrahydrolinalool und Isobornylacetat wurden mittels einer GC-MS-Kopplung und Spektrenvergleich anhand einer Substanzbibliothek identifiziert, und parallel dazu mittels eines FID quantifiziert. Die in der folgenden Tabelle auf-

geführten Zahlenwerte stellen relative Peakflächen dar und sind ein Maß für die Konzentration des jeweiligen Riechstoffs.

Riechstoff (in Klammern: Meßzeitpunkt)	Erfindungsgemäßes Beispiel 5	Vergleichsbeispiel 6	
Herbavert (1 Stunde)	580	180	5
Herbavert (3 Stunden)	27	5	10
Dihydromyrcenol (1 Stunde)	780	260	15
Dihydromyrcenol (3 Stunden)	170	56	
Tetrahydrolinalool (1 Stunde)	360	130	
Tetrahydrolinalool (3 Stunden)	36	28	20
Isobornylacetat (1 Stunde)	360	90	
Isobornylacetat (3 Stunden)	39	4	25

[0079] Die dargestellten Ergebnisse zeigen, daß nach 1 bzw. 3 Stunden in allen Fällen die erfindungsgemäße Dispersion zu einer wesentlich höheren Konzentration an Riechstoff im Gasraum führte. Diese höhere Konzentration im Gasraum korreliert direkt mit einer entsprechend höheren Duftintensität. Aus den Ergebnissen ist ebenfalls unmittelbar abzuleiten, daß sich im Falle des Vergleichsbeispiels 6 die Hauptmenge der dargestellten Riechstoffe bereits im Verlauf der ersten Stunde des Versuchs verflüchtigt hatte.

[0080] Besonders zu beachten ist, daß selbst im Falle des leichtflüchtigen Riechstoffs Herbavert nach 1 bzw. 3 Stunden die erfindungsgemäße Dispersion zu einer wesentlich höheren Konzentration an Riechstoff im Gasraum führte, obwohl in diesem Fall das Riechstoffgemisch im Verlauf der Herstellung der Dispersion auf 90°C erhitzt worden war, während dies im Vergleichsbeispiel nicht der Fall war.

Patentansprüche

1. Wäßrige Dispersion eines nanopartikulären Kompositmaterials, wobei das Kompositmaterial mindestens einen Riechstoff und einen organischen Trägerstoff umfaßt und die Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm aufweisen.
2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Trägerstoff ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Wachsen, höheren Fettalkoholen, Fettalkoholalkoxylaten, Fettsäureamiden, quartären Ammoniumverbindungen und quartären Phosphoniumverbindungen.
3. Dispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Trägerstoff ein Paraffin ist.
4. Dispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Trägerstoff eine quartäre Ammoniumverbindung ist.
5. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Trägerstoff bei einer Temperatur zwischen 40 und 100°C unzersetzt schmelzbar ist.
6. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Riechstoff ein Parfümöhl ist.
7. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel von mindestens einem Oberflächenmodifikationsmittel umhüllt sind.
8. Dispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Oberflächenmodifikationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von den nichtionischen Tensiden.
9. Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Oberflächenmodifikationsmittel ein Alkylpolyglycosid und/oder ein Fettalkoholalkoxylat ist.
10. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwischen 1 und 60 Gew.-% des nanopartikulären Kompositmaterials enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.
11. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwischen 0,1 und 10 Gew.-% des Riechstoffs bzw. Riechstoffgemischs enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.
12. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11, in dem
 - (a) der geschmolzene organische Trägerstoff mit dem Riechstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Oberflächenmodifikationsmittels, in Wasser emulgiert wird und
 - (b) die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb von 40°C abgekühlt wird.
13. Verwendung einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur kontrollierten Freisetzung mindestens eines Riechstoffs.
14. Verwendung einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Beduftung eines Substrats.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein Textil, eine Keratinfaser oder eine harte Oberfläche ist.

16. Zubereitung, umfassend neben üblichen Bestandteilen einer Waschmittelzubereitung eine Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

17. Zubereitung, umfassend neben üblichen Bestandteilen einer Spülmittelzubereitung eine Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

18. Zubereitung, umfassend neben üblichen Bestandteilen einer Reinigungsmittelzubereitung eine Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

19. Zubereitung, umfassend neben üblichen Bestandteilen einer Avivagemittelzubereitung eine Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

20. Zubereitung, umfassend neben üblichen Bestandteilen einer kosmetischen Zubereitung eine Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

21. Zubereitung nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das nanopartikuläre Kompositmaterial in der Zubereitung in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, und insbesondere eine Menge im Bereich von 0,5 bis 2 Gew.-% enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

22. Verfahren zur Beduftung eines Substrats, bei welchem die Oberfläche des Substrats mit einer olfaktorisch wirksamen Menge einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 16 bis 20 in Kontakt gebracht wird.

23. Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen, worin man eine Zubereitung nach Anspruch 16 in die Waschflotte appliziert und das Waschgut damit behandelt.

24. Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen, worin man eine Zubereitung nach Anspruch 17 in die Spülflotte appliziert und das Spülgut damit behandelt.

25. Reinigungsverfahren zum Reinigen von Flächen oder Gegenständen, worin man eine Zubereitung nach Anspruch 18 in die Reinigungsflotte appliziert und die Flächen oder Gegenstände damit behandelt.

26. Avivageverfahren für Textilien, worin man eine Zubereitung nach Anspruch 19 in die Waschflotte oder Avivage-Flotte appliziert und die Textilien damit behandelt.

27. Kosmetisches Behandlungsverfahren, worin man eine Zubereitung nach Anspruch 20 mit dem menschlichen Körper oder einem Teil davon in Kontakt bringt und diesen so kosmetisch behandelt.